

МЕТОД КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАРБОНАТ ИОНОВ В СЛОИСТЫХ ГИДРОКСИДАХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПОСРЕДСТВОМ РЕНТГЕНОФЛУОРИСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

Гордеев Е.В.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.

Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

Egorgordeev1998@mail.ru

Аннотация. Слоистые гидроксиды редкоземельных элементов являются перспективными прекурсорами для создания многофункциональных материалов. Содержание карбонат-ионов в этих соединениях негативно сказывается на оптические свойства синтезированных из них материалов. Разработанная методика позволяет определять карбонат-ионы в слоистых гидроксидах иттрия-европия в диапазоне содержания углерода от 0,05 до 2,00 мас. %. Показатели точности для этой методики достаточно низкие для таких низких концентраций.

Ключевые слова: слоистые гидроксиды редкоземельных элементов, рентгенофлуорисцентный анализ, карбонат-ионы, контролируемое двухструйное осаждение, внешний стандарт, прессование таблеток.

METHOD QUANTITATIVE FOR DETERMINATION OF CARBONATE IONS IN LAYERED RARE-EARTH HYDROXIDES BY X-RAY FLUORISCENCE SPECTROMETRY

Gordeev E.V.

Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

Abstract. Layered rare earth hydroxides are promising precursors for creating multifunctional materials. The content of carbonate ions in these compounds negatively affects the optical properties of the materials synthesized from them. The developed technique makes it possible to determine carbonate ions in layered yttrium-europium hydroxides in the range of carbon content from 0.05 to 2.00 wt. %. The accuracy rates for this technique are quite low for such low concentrations.

Key words: layered rare earth hydroxides, X-ray fluorescence analysis, carbonate ions, controlled double-jet precipitation, external standard, tablet pressing.

Введение

В настоящее время слоистые гидроксиды редкоземельных элементов (СГРЗЭ) приобрели большую популярность в связи с рядом уникальных свойств,

присущих данному классу материалов [1,2]. Особенности их строения обуславливают склонность к замещению анионов в межслоевом пространстве при отсутствии существенного изменения металл-гидроксидного остова. Такая особенность СГРЗЭ в сочетании с возможностями изменения катионного состава и эксфолиации (расщепление слоистых гидроксидов до отдельных слоёв), а также оптическими, магнитными, каталитическими свойствами лантанидов, обусловленными их электронным строением, открывает перспективы в сфере управления их характеристиками при создании multifunctional материалов [3].

Одним из важных направлений при изучении СГРЗЭ является определение влияния содержания карбонатных групп на оптические свойства люминофоров, которые были получены из этих СГРЗЭ [4].

В основном для определения азота и углерода в СГРЗЭ используют газовый анализ [5, 6]. Недостатком этого метода является то, что при анализе образец разрушается, а синтез слоистых соединений очень трудоёмкий [7, 8]. Так как в настоящее время очень много исследований в области рентгенофлуоресцентного анализа посвящено количественному определению углерода в тяжёлой матрице [9, 10], в настоящей работе предложено определение интересующих элементов с помощью неразрушающего метода рентгенофлуоресцентного анализа на волнодисперсионном спектрометре ARL ADVANT'X 4200.

Методика пробоподготовки

В качестве матрицы градуировочных образцов (ГО) были выбраны оксид иттрия и европия, так как эти соединения не гигроскопичны и имеют размер от 5 до 10 мкм частиц.

В качестве источника углерода наилучшим кандидатом является карбонат лития, так как литий невозможно зарегистрировать рентгенофлуоресцентным методом анализа, и углерод находится в форме карбонат-иона, как и в анализируемом образце.

В качестве источника азота было принято решение использовать нитрид бора, так как нитратные соли щелочных и щелочноземельных металлов очень гигроскопичны. Несмотря на то, что в нитриде бора не азот находится в виде нитрат-ионов, как в определяемом соединении, но зато имеет размер частиц на уровне 1 мкм, инертен и не гигроскопичен.

Перед приготовлением ГО необходима предварительная обработка порошков. Оксиды иттрия и европия предварительно обжигал в течение 2 часов при 1000 °C на воздухе. Далее тигли помещал в эксикатор с силикагелем, для предотвращения адсорбирования воды порошком. Карбонат лития и нитрид бора перед использованием сушили при температуре 120 °C в течение 24 часов, и так

же помещал в эксикатор. После термической обработки порошки дезагрегировали в ступке.

Далее идёт стадия замешивания порошков. Навески для приготовления ГО взвешивались на аналитических весах. Для равномерного распределения порошков по всему объёму градуировочному образцу, порошки помещали в пластиковую пробирку с крышкой, помещали внутрь мольные тела и перемешивали с помощью ротационного перемешивателя в течение 48 часов. После отделения мольных тел от порошка, их смесь можно использовать для изготовления ГО.

Пробы для анализа и ГО готовились в виде таблеток на подложке из борной кислоты классическим методом прессования. Прессование происходило в 1 цикл при нагрузке 10 т/см^2 со временем выдержки 10 с. В результаты были получены таблетки с гладкой поверхностью и без видимых поверхностных дефектов.

Приготовленные образцы могут быть использованы для снятия градуировочных зависимостей на спектрометре в режиме вакуума. Транспортировка образцов возможна в эксикаторах с осушенным воздухом.

Условия проведения анализа

При выборе аналитических линий необходимо учесть, что матрицей являются тяжёлые элементы, а углерод относится к сверхлёгким элементам. В связи с этим на выход флуоресценции очень сильно влияют все матричные элементы.

В зависимости от концентрации аналита и формы пика был произведён учёт фона. Для того, чтобы корректно произвести учёт фона были сняты спектральные контуры с максимальным, средним и минимальным содержанием определяемого компонента.

Условия возбуждения и регистрации аналитического сигнала были выбраны в соответствии с рекомендациями разработчиков программного обеспечения OXSAS и приведены в таблице 1. Приведены условия возбуждения для всех элементов в пробе, так как при количественном анализе углерода необходимо учитывать вклад в спектр всех элементов.

Таблица 1 – Условия возбуждения и регистрации аналитического сигнала всех компонентов в пробе

Элемент	Линия	Длина волны, нм	Кристалл анализатор	Детектор	Коллиматор, °	Время, с	U, кВ	I, мА	Положение пика, 2θ , °
C	K α _{1,2}	44,7	AX16 C	FPC	2,60	40	30	80	30,23
N	K α _{1,2}	31,6	AX09	FPC	2,60	40	30	80	41,44

Y	K α 1,2	0,8302	LiF20 0	SC	0,15	2	30	80	23,80
Eu	L α 1	2,1209	LiF20 0	FPC	0,15	2	30	80	96,27
O	K α 1,2	23,62	AX03	FPC	0,60	20	30	80	100,15

Построение градуировочных зависимостей

Для реализации метода внешнего стандарта был приготовлен один набор 10 градуировочных образцов. В результате был задан диапазон по содержанию углерода (0,05÷2,00 мас. %). На рисунке 1 представлен градуировочный график и уравнение регрессии для количественного определения углерода. Полученная зависимость можно описать линейной функцией.

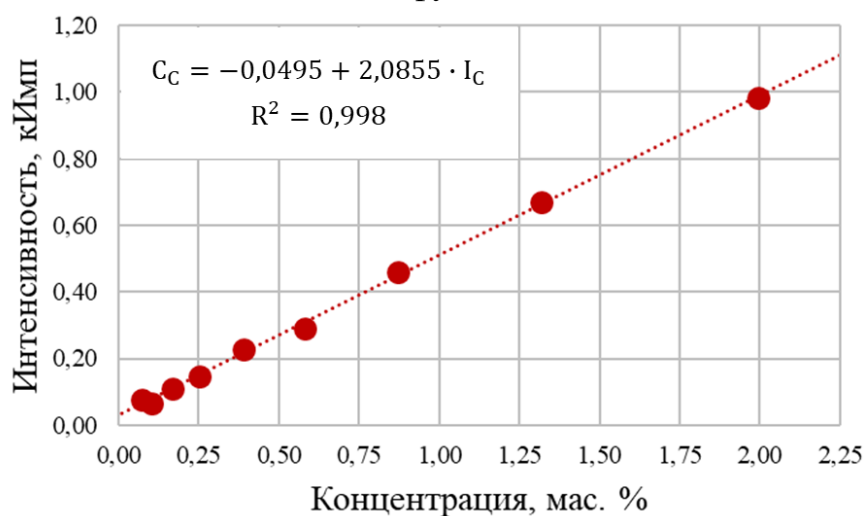


Рисунок 1 – Градуировочная зависимость интенсивности $C_{K\alpha 1,2}$ от концентрации аналита в градуировочных образцах и её уравнение регрессии с R^2

Оценка метрологических параметров методики анализа

Для определения точности установления независимой методикой концентраций в ГО, возникла необходимость в измерении метрологических показателей и в дальнейшей статистической обработке полученных результатов согласно РМГ 61–2010 ГСИ [11].

В результате была разработана методика со значениями характеристик погрешности, указанные в таблице 2.

Таблица 2 – Значение характеристик погрешности методики

Метрологические характеристики		C
Показатели повторяемости	σ_r	$2,97 \cdot 10^{-2}$
Показатели воспроизводимости	σ_R	$2,97 \cdot 10^{-2}$
Неисключенная систематическая погрешность	Δ_c (абс)	0,070
	Δ_c (отн), %	17,0

Показатель точности	$\Delta_{(абс)}$	0,087
	$\Delta_{(отн)}, \%$	23

Определение углерода в слоистых гидроксидах иттрия-европия

В качестве объекта анализа были выбраны порошки слоистого гидроксида иттрия-европия, полученные в работе [5] методом контролируемого двухструйного осаждения при постоянном значении pH 7, 8, 9 и 9,5. Обозначим эти образцы, как 5YEu-pH7, 5YEu-pH8, 5YEu-pH9 и 5YEu-pH9,5, соответственно. Эти же образцы были проанализированы аттестованным инфракрасно-адсорбционным методом, который применяют для определения карбонат-ионов в СГРЗЭ. Результаты измерений приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Сравнение результатов анализа углерода в слоистых гидроксонитратах иттрия-европия

Объект анализа	Рентгенофлуоресцентный метод анализ	Инфракрасно-адсорбционный метод анализа
	С, мас. %	С, мас. %
5YEu-pH7	0,402	0,263
5YEu-pH8	0,270	0,331
5YEu-pH9	0,839	0,802
5YEu-pH9,5	2,060	1,710

Так как определяемые количества углерода находятся близко к пределу обнаружения рентгенофлуоресцентного анализа, то такие результаты анализа можно считать приемлемыми. В дальнейших исследованиях планируется учесть влияние слоистой структуры анализируемого объекта на аналитический сигнал, что улучшит показатели точности методики.

Заключение

Была разработана методика определения углерода в СГРЗЭ методом рентгенофлуоресцентного анализа. Для построения градуировочной зависимости был выбран метод внешнего стандарта. В результате вычисления метрологических характеристик разработанная методика приемлемые показатели точности при определении содержания углерода в диапазоне $0,05 \div 2,00$ мас. %. Результаты анализа по разработанной методике и инфракрасно-адсорбционным методом одних и тех же образцов довольно близки друг к другу. Для уменьшения показателя точности планируется при проведении анализа учесть влияния слоистой структуры анализируемого образца на аналитический сигнал.

Библиографический список

1 Gordeev E. V. et al. Synthesis of $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$ thin transparent oxide films from layered rare earth hydroxides prepared by coprecipitation at a constant pH

value //AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing LLC, 2019. – Т. 2174. – №. 1. – С. 020020

2 Zhu Q., Wang X., Li J. G. Recent progress in layered rare-earth hydroxide (LRH) and its application in luminescence //Journal of Advanced Ceramics. – 2017. – Т. 6. – №. 3. – С. 177-186

3 McIntyre L. J., Jackson L. K., Fogg A. M. $\text{Ln}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Gd-Lu}$): A Novel Family of Anion Exchange Intercalation Hosts //Chemistry of Materials. – 2008. – Т. 20. – №. 1. – С. 335-340

4 Mashkovtsev M. A. et al. Structural characterization and photoluminescence of $(\text{Gd}_{1-x}\text{Er}_x)_2\text{O}_3$ nanophosphors synthesized by co-precipitation of layered precursors //Ceramics International. – 2021. – Т. 47. – №. 2. – С. 2725-2734

5 Aleshin D. K. et al. Fabrication of $(\text{Y}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_2\text{O}_3$ phosphors with enhanced properties by co-precipitation of layered rare-earth hydroxide //Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – Т. 805. – С. 258-266

6 Geng F. et al. Synthesis and properties of well-crystallized layered rare-earth hydroxide nitrates from homogeneous precipitation //Inorganic chemistry. – 2009. – Т. 48. – №. 14. – С. 6724-6730

7 Zhu Q. et al. Well-defined crystallites autoclaved from the nitrate/ NH_4OH reaction system as the precursor for $(\text{Y},\text{Eu})_2\text{O}_3$ red phosphor: crystallization mechanism, phase and morphology control, and luminescent property //Journal of Solid State Chemistry. – 2012. – Т. 192. – С. 229-237

8 Zhu Q. et al. Tens of micron-sized unilamellar nanosheets of Y/Eu layered rare-earth hydroxide: efficient exfoliation via fast anion exchange and their self-assembly into oriented oxide film with enhanced photoluminescence //Science and technology of advanced materials. – 2013

9 Aidene S. et al. Assessment of the physical properties, and the hydrogen, carbon, and oxygen content in plastics using energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry //Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. – 2020. – Т. 165. – С. 105771

10 Михайлов И. Ф., Батурин А. А., Борисова С. С. Сравнение двух рентгеновских методов измерения углерода в стали: по флуоресценции и рассеянию //Вопросы атомной науки и техники. – 2009

11 РМГ 61–2010 ГСИ. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. – Уральск, 2010